SYNTHÈSES
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE,

le mardi 24 décembre 1867,

Pour obtenir le titre de pharmacien de 1re classe

PAR

EUSÈBE PIHET

Né à Crouy-sur-Ourcq (Seine-et-Marne)





PARIS.

E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1867

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
A. Milne Edwards, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM.	Bussy	Chimie inorganique.
	Berthelot	Chimie organique.
	Lecanu	Pharmacie.
	Chevallier	Pharmacie.
	Chatin	Botanique.
	A. Milne Edwards	Zoologie.
	N.	Toxicologie.
	Buignet	Physique.
	Planchon	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. Baillon.
Regnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MA GRAND'MÈRE.

A MON PÈRE, A MA MÈRE,

Gage d'amour filial.

A MON FRÈRE.

A LA MÉMOIRE DE M. VALLET,

A MADAME VALLET,

Témoignage de reconnaissance.

A MON ONCLE ET A MA TANTE BOUCHÉ,

A MA TANTE TUAL,

Amitié et reconnaissance.

PRÉPARATIONS

PHARMACEUTIQUES.

I. *Extrait alcoolique de ciguë.*

Feuilles sèches de ciguë. 500
Alcool à 60°. 3000

II. *Emplâtre d'extrait de ciguë.*

Extrait alcoolique. 45
Résine élémi. 10
Cire blanche. 5

III. *Huile de ciguë.*

Feuilles sèches de ciguë. 100
Huile d'olive. 1000

IV. *Teinture éthérée de ciguë.*

Poudre de ciguë. 100
Éther alcoolisé à 0,76. 500

V. *Cicutine.*

Fruits de ciguë. 1500
Chaux éteinte. 750
Carbonate de potasse. 190

CHIMIQUES.

I. *Fleur de soufre lavée.*

Fleur de soufre du commerce. . 250

II. *Soufre précipité.*

Fleur de soufre. 100
Chaux éteinte. 300
Acide chlorhydrique. 250

III. *Iodure de soufre.*

Iode. 40
Fleur de soufre. 10

IV. *Monosulfure de sodium cristallisé.*

Soude caustique liq. à 1,33. . . 500

V. *Essai sulfhydrométique.*

Eau sulfureuse naturelle de Bonnes. . . . . 1 bouteille.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

DE LA CIGUË.

Parmi les plantes de la famille des ombellifères, il en est une qui est connue de tout le monde pour ses propriétés toxiques, elle est d'un vert sombre, d'une odeur vireuse et désagréable, c'est la ciguë.

On la rencontre communément dans toute la France dans les endroits incultes et pierreux. On distingue plusieurs espèces de ciguë : 1° la grande ciguë ou ciguë officinale ; 2° la ciguë vireuse ; 3° la petite ciguë. Nous allons examiner les caractères de ces trois espèces.

La grande ciguë (*conium maculatum*) vulgairement nommée ciguë commune, ciguë tachetée, a une tige cylindrique fistuleuse haute de huit à douze décimètres, souvent marquée de taches brunes. Ses feuilles sont grandes, à folioles pointues, profondément dentées, d'un vert foncé, un peu luisantes en dessus et douces au toucher. Les fleurs disposées en ombelles ont un involucre et des involucelles. La graine est creusée à sa face commissurale d'un canal ou sillon profond dans lequel s'enfonce le péricarpe. On la rencontre principalement dans les terrains secs et incultes.

La ciguë vireuse (*cicuta virosa*) n'a pas de racine pivotante comme la grande ciguë, mais elle offre une souche radicale ovoïde.

Sa tige a seulement quatre à six décimètres, ses feuilles sont deux à trois fois ailées, à folioles ternées, étroites, lancéolées, dentées en scie. Les fleurs disposées en ombelles sont privées d'involucre et pourvues d'involucelles. La graine est plane à la face commissurale. Elle croît généralement sur le bord des fossés remplis d'eau.

La petite ciguë, ciguë des jardins (*æthusa cynapium*) est encore appelée faux persil, parce qu'elle lui ressemble et qu'elle croît avec lui dans les jardins. Il est cependant facile de distinguer ces deux plantes l'une de l'autre. La tige de la petite ciguë est rougeâtre par le bas, tandis que celle du persil est verdâtre. Les feuilles de la petite ciguë sont trois fois divisées, à folioles nombreuses, étroites, aiguës et incisées, tandis que dans le persil les feuilles sont deux fois divisées à folioles plus larges, partagées en trois lobes presque cunéiformes et dentés. D'ailleurs l'odeur de la petite ciguë est vireuse et nauséabonde, tandis que l'odeur du persil est aromatique et agréable.

On emploie principalement deux parties dans la ciguë : les feuilles et les semences. Ce sont elles qui servent de base à toutes les préparations pharmaceutiques, telles que teintures, emplâtres, huiles, extraits, etc.

Le principe actif qui domine dans toutes ces préparations est la cicutine. C'est un liquide huileux d'une odeur de souris, plus léger que l'eau et jaunâtre. La cicutine est très-altérable à l'air et se colore en brun en passant par les nuances les plus belles et les plus variées, elle se dissout entièrement dans l'alcool et dans l'éther. Elle émet des vapeurs à la température ordinaire, et lorsqu'on approche une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique on voit apparaître des vapeurs blanches. L'acide nitrique concentré la transforme en acide butyrique.

La cicutine est un poison très-violent; c'est à elle que la ciguë doit ses propriétés toxiques. Une goutte dans l'œil d'un lapin suffit pour le tuer en neuf minutes. L'énergie d'action de cette substance peut la faire comparer à l'acide prussique.

L'empoisonnement par la ciguë peut avoir lieu : 1° avec les feuilles; 2° avec la racine ; 3° avec la cicutine.

Nous l'avons déjà dit, les feuilles de la petite ciguë ressemblent

beaucoup à celles du persil, ce qui explique pourquoi elles sont souvent confondues avec cette dernière plante. On a eu bien des fois à déplorer des empoisonnements à la suite de cette fâcheuse méprise.

La ciguë officinale a une racine qui diffère peu de celles du céleri et de la carotte, et chaque année des enfants sont empoisonnés pour avoir mangé de cette racine.

Quant aux empoisonnements par la cicutine, ils sont très-rares.

Les symptômes de l'empoisonnement par la ciguë sont: la chaleur à la gorge, une soif ardente, des sueurs froides, des vomissements, une respiration courte, un pouls petit, de la céphalalgie, du délire et comme terme fatal la mort.

Que doit faire le médecin pour prévenir cette fâcheuse terminaison? Il prescrira un vomitif si le poison a été avalé depuis peu de temps, ou bien il administrera un éméto-cathartique s'il suppose que la matière toxique est déjà parvenue dans le canal intestinal.

Les meilleures contre-poisons sont les substances tannantes, telles que les décoctions de quinquina, le café à l'eau, etc.; mais il faut bien se garder, comme on le conseillait autrefois, d'employer l'eau vinaigrée, car les sels de cicutine sont plus vénéneux que la cicutine elle-même.

Dès l'antiquité la plus reculée, la ciguë était employée comme médicament. C'est un narcotique assez puissant et un sédatif du système nerveux. On a employé les préparations de ciguë dans les engorgements des viscères abdominaux, dans le cancer, etc. Dans ces derniers temps elle a été préconisée contre les névralgies et la coqueluche. La cicutine est peu employée en France, on s'en est servi en Allemagne dans le traitement des fièvres intermittentes.

DU SOUFRE.

Le soufre est un corps simple, combustible, d'un jaune citrin, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité et qui figure à côté de l'oxygène dans la classe des métalloïdes.

Ce corps est connu de toute antiquité, il est très-répandu dans la nature ; on l'y trouve soit à l'état natif, soit à l'état de combinaison.

A l'état natif, il se présente sous forme de cristaux ou bien mêlé à des matières étrangères, au voisinage des principaux volcans ; les contrées où on l'exploite en plus grande abondance en Europe, sont la Sicile et l'Islande.

A l'état de combinaison, il est tantôt associé aux métaux dans les sulfures (sulfure de fer, sulfure de cuivre, etc.), tantôt aux métaux et à l'oxygène dans les sulfates (gypse, etc.). Il existe aussi combiné à l'hydrogène, sous forme d'acide sulfhydrique, dans beaucoup d'eaux minérales (eaux d'Enghien, de Pierrefonds, de Baréges, Eaux-Bonnes) ; combiné à l'oxygène à l'état d'acide sulfureux dans les solfatares, et d'acide sulfurique dans un fleuve de l'Amérique, le Rio-Vinagre.

Pour être complet, nous devons dire que le soufre existe aussi dans le règne végétal ; on le trouve dans certaines plantes, et principalement dans celles de la famille des crucifères ; c'est grâce au soufre qu'elles contiennent que ces plantes doivent leurs propriétés tonique et antiscorbutique.

Pour obtenir le soufre à l'état de pureté, on fait subir à ce corps, tel qu'on le trouve dans la nature, plusieurs distillations : la première opération se fait dans des pots en terre ; elle donne le soufre brut, qui est ensuite soumis au raffinage et obtenu à volonté, selon le mode opératoire, sous forme de cônes tronqués (soufre en canon), et sous forme pulvérulente (fleur de soufre).

Examinons maintenant les principales propriétés du soufre. A la température ordinaire il est jaune ; par le frottement il acquiert

une légère odeur et se charge d'électricité ; serré dans la main, il se brise à cause de l'inégale répartition de la chaleur dans sa masse. Il ne possède aucune saveur, sa densité est de 2,08 ; elle est donc environ le double de celle de l'eau.

Le soufre est dimorphe, c'est-à-dire qu'il affecte deux formes cristallines ; par voie de fusion, il donne naissance à des prismes ; par voie humide, à des octaèdres. Ces différences de cristallisation ne dépendent que de la température ; ainsi le soufre prismatique, à la température ordinaire, se désagrége en petites particules qui, examinées au microscope, présentent tous les caractères des octaèdres, et le soufre octaédrique, sous l'influence d'une chaleur de + 114°, prend la forme prismatique.

Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, le soufre se dissout complétement dans le sulfure de carbone. La solution de ce dernier liquide convenablement évaporée donne des octaèdres ; mais un fait plus curieux à signaler, c'est que lorsqu'on sature à chaud la benzine avec du soufre, on obtient par le refroidissement entre 80° et 28° des prismes et des octaèdres. Le soufre se dissout encore dans le chloroforme et l'essence de térébenthine ; la forme octaédrique est moins soluble dans l'essence de térébenthine que les cristaux prismatiques.

Porté à une température de 114°, le soufre fond et conserve sa couleur normale ; à 140°, il devient foncé ; à 160°, il est brun visqueux ; à 230°, on peut retourner le vase sans qu'il coule ; au-dessus de 230°, il reprend sa fluidité et reste brun ; à 440°, il entre en ébullition. Le soufre se transforme complétement en vapeur sous l'action d'une chaleur de 500° ; sa densité de vapeur à cette température est 6,66. A 1000°, cette densité est 2,22.

Jusqu'ici il n'a été question que du soufre cristallisé : il nous reste maintenant à parler du soufre amorphe.

Il y a deux variétés de soufre amorphe : l'une est soluble dans le sulfure de carbone ; l'autre n'est nullement modifiée par ce liquide.

Pour préparer du soufre amorphe on verse dans l'eau froide du soufre fondu à 400° ; on obtient alors une masse visqueuse : c'est le soufre amorphe, appelé souvent soufre mou. Si nous traitons le soufre mou par le sulfure de carbone nous obtiendrons une solu-

tion de soufre et un résidu insoluble. Ce résidu n'est autre chose que la seconde variété du soufre amorphe, c'est le soufre amorphe insoluble.

Le soufre amorphe ne diffère du soufre cristallisable que par le groupement moléculaire. Il est en effet facile de le tranformer en soufre ordinaire en le mettant dans un vase rempli d'eau à 90°; cette transformation s'accompagne d'un dégagement de chaleur, et l'eau entre en ébullition. M. Regnault à démontré que la chaleur latente abandonnée par le soufre mou est de + 12°. Trempé sept fois de suite, le soufre mou se tranforme en grande partie en soufre amorphe insoluble. Quelles sont les propriétés du soufre amorphe insoluble? Il est rouge; chauffé à 106° ou bien mis en contact avec l'hydrogène sulfuré ou les sulfures alcalins, il revient à l'état de soufre ordinaire.

Quand on décompose le chlorure de soufre par l'eau, on obtient du soufre insoluble, mais sous une modification plus stable.

Maintenant que nous savons qu'il existe plusieurs variétés de soufre, nous pouvons nous demander si le soufre n'existerait pas tantôt à l'état amorphe, tantôt à l'état cristallisable dans les différentes combinaisons; l'expérience suivante va servir de réponse.

Lorsqu'on soumet de l'hydrogène sulfuré à l'action de la pile, le soufre se dépose au pôle positif et l'hydrogène au pôle négatif. Si l'on répète la même expérience avec l'acide sulfureux, le soufre se rend au pôle négatif et l'oxygène au pôle positif. Dans le premier cas on obtient un soufre cristallisable, soluble dans le sulfure de carbone et comburant; dans le second cas le soufre est amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool et combustible.

L'expérience que nous venons de citer confirme l'opinion de M. Berthelot, qui pense que le soufre entre à l'état amorphe dans les composés où il est électro-positif et à l'état cristallisable dans les composés où il figure comme électro-négatif.

Nous en avons fini avec les propriétés physiques du soufre; nous allons maintenant parler de ses propriétés chimiques, nous nous contenterons d'indiquer quelques-unes d'entre elles. Le soufre se combine avec l'oxygène et forme sept combinaisons dont

trois très-importantes sont connues sous les noms d'acide sulfureux, d'acide sulfurique et d'acide hyposulfureux. L'acide sulfureux s'emploie en pharmacie principalement en dissolution; cette dissolution a l'inconvénient de s'altérer à la longue, car l'oxygène de l'air transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique. Quant à l'acide sulfurique, on peut l'obtenir à l'état anhydre ou hydraté; c'est sous ce dernier état qu'il est toujours employé. L'acide hyposulfureux n'a pu être obtenu à l'état de liberté, mais ses combinaisons avec les bases alcalines sont très-connues et forment les hyposulfites. Voici les cas où il se forme des hyposulfites : Le sulfure de sodium et de potassium abandonnés au contact de l'air, absorbent l'oxygène et se transforment en hyposulfites. Lorsqu'on fait bouillir des solutions de potasse ou de soude avec du soufre, on obtient encore des hyposulfites, mais ils contiennent des sulfates et des sulfures. Le mode opératoire le plus généralement suivi pour la préparation des sulfites consistera à faire bouillir les sulfites en dissolution avec un excès de fleur de soufre. C'est ainsi que l'on prépare l'hyposulfite de soude, dont l'usage est très-répandu depuis quelques années. Il existe deux composés du soufre avec l'hydrogène, l'acide sulfhydrique et le bisulfure d'hydrogène. L'acide sulfhydrique s'emploie en dissolution dans les laboratoires, où l'on en fait un fréquent usage comme réactif.

Le bisulfure d'hydrogène présente des propriétés remarquables; aussi nous allons les indiquer. Il est liquide, incolore ou un peu jaune, il détruit les matières colorantes et il a une odeur fétide. Il brûle en donnant de l'acide sulfureux et de l'eau. Si l'on met ce corps dans un tube et qu'on ferme le tube, au bout de quelque temps le bisulfure sera décomposé en soufre qui apparaîtra sous forme d'octaèdres et en un liquide incolore qui est de l'acide sulfhydrique liquide. En cassant le tube l'acide sulfhydrique passera à l'état gazeux en produisant une détonation. Quelques corps, par leur seule présence, opèrent sa décomposition en acide sulfhydrique et en soufre : tels sont le charbon, le platine, le bioxyde de manganèse, la potasse, etc. Les sulfures solubles et insolubles agissent de la même manière. La fibrine, le sucre, l'amidon décomposent aussi le bisulfure d'hydrogène. Nous voyons donc que ce corps a beaucoup d'analogie pour les pro-

priétés avec l'eau oxygénée. Le chlore forme avec le soufre cinq combinaisons; les deux plus importantes sont le protochlorure et le bichlorure. Le protochlorure de soufre est un liquide jaune répandant des vapeurs à l'air, d'une odeur forte et nauséabonde. Il peut dissoudre le soufre et le phosphore. Il est décomposé par l'eau en acide chlorhydrique, en acide sulfureux et en soufre. Pour le préparer on fait arriver un courant de chlore sec dans un ballon contenant de la fleur de soufre. Le protochlorure de soufre est employé pour la préparation du caoutchouc vulcanisé. Le bichlorure de soufre est un liquide rouge, d'une odeur forte et pénétrante; on l'obtient en faisant arriver un excès de chlore dans du soufre ou dans du protochlorure de soufre. Le soufre se combine encore avec le brome, l'iode et le fluor. En mettant en contact du brome avec de la fleur de soufre à la température ordinaire, il en résulte un liquide brun, huileux, fumant, d'une odeur analogue à celle du chlorure de soufre. En présence de l'eau froide il ne se passe rien, au contact de l'eau à 10° il se décompose avec explosion en acide sulfurique, bromhydrique et sulfhydrique. L'iode peut s'unir directement avec le soufre; la réaction est très-vive quand on opère sur des quantités un peu considérables. Voici comment on prépare l'iodure de soufre médicinal. On broie quatre parties d'iode et une partie de soufre dans un mortier de porcelaine, puis on met le mélange dans un matras qu'on place sur un triangle au-dessus d'un fourneau contenant seulement quelques charbons allumés et l'on chauffe graduellement. La couleur du mélange devient de plus en plus foncée, ce qui prouve que la combinaison entre le soufre et l'iode s'effectue; vers la fin de l'opération, on chauffe davantage pour opérer la fusion. On laisse refroidir le matras, on le casse, et l'on obtient l'iodure de soufre sous forme de plaques qu'on conserve dans des flacons bien bouchés, car il attire l'humidité de l'air. Il existe aussi des combinaisons de soufre avec l'azote, le carbone et l'arsenic : ce sont l'azoture de carbone, le sulfure de carbone et les sulfures d'arsenic.

Le soufre se combine non-seulement avec les métalloïdes, mais aussi avec un grand nombre de métaux. Le fer et le cuivre

brûlent dans la vapeur de soufre. Lorsqu'on abandonne à la température ordinaire un mélange humide de limaille de fer et de soufre, ces deux corps se combinent avec dégagement de chaleur en formant du sulfure de fer noir. L'affinité du soufre pour les métaux est très-grande et la plupart de nos minerais sont des sulfures ; aussi on donnait autrefois au soufre le nom de grand minéralisateur des métaux. Les sulfures, comme nous devons bien le penser, sont très-nombreux; ainsi il existe un monosulfure de potassium, un pentasulfure de potassium ou foie de soufre, des sulfures de sodium, de barium, de calcium...., etc. Le bisulfure d'étain ou or mussif, l'éthiops minéral ou sulfure noir de mercure et le kermès ou oxysulfure d'antimoine, sont employés en médecine. Nous n'en finirions pas si nous voulions énumérer toutes les combinaisons du soufre avec les métaux ; nous dirons pour terminer avec les propriétés chimiques que certains composés organiques, tels que l'essence de moutarde, comptent le soufre au nombre de leurs éléments.

Le soufre du commerce contient quelquefois des matières étrangères; on s'assure de sa pureté par la distillation qui ne doit laisser aucun résidu. La fleur de soufre peut être imprégnée d'eau; pour reconnaître la fraude il suffit de la peser, de la mettre à l'étuve et de prendre son poids après dessiccation : la perte de poids indique la quantité d'eau. On a vendu quelquefois du soufre en canon pulvérisé pour de la fleur de soufre; le microscope servira à éclairer cette sophistication. Pour débarrasser la fleur de soufre des acides sulfureux et sulfurique qu'elle peut contenir, il suffit de la laver à l'eau bouillante.

Le soufre agit d'une façon peu énergique sur l'économie; à la dose de 6 à 8 grammes il est laxatif ; à la dose de 500 grammes, il peut tuer un cheval. On a employé autrefois une solution de soufre dans l'essence d'anis, c'était le baume de soufre anisé. De nos jours le soufre est peu usité comme médicament interne, si ce n'est sous forme de tablettes; on l'applique surtout sous forme de pommade dans le traitement de la gale, à cause de ses propriétés parasiticides. On a proposé l'emploi du soufre mou mêlé avec du baume de Tolu et administré sous forme de pilules. Mais

si beaucoup de préparations de soufre sont tombées en désuétude, nous devons dire que les eaux sulfureuses sont aujourd'hui journellement ordonnées dans un grand nombre de maladies.

Vu et approuvé, le 13 décembre 1867.
Le Directeur de l'École,
BUSSY.

Vu et permis d'imprimer.
Pour le vice-recteur.
L'inspecteur d'Académie,
FILON.



Paris. — Imprimé par E. Thunot et Cᵉ, rue Racine, 26.